

10 / 522488

26 JAN 2005

PCT/JP03/08258

30.06.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年12月27日

出願番号 Application Number: 特願2002-382610

[ST. 10/C]: [JP2002-382610]

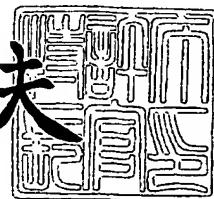
出願人 Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3061544

【書類名】 特許願
【整理番号】 R7619
【特記事項】 特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特許出願
【提出日】 平成14年12月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C30B 29/38
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 佐々木 孝友
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 森 勇介
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 吉村 政志
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 川村 史朗
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 大前 邦途
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 岩橋 友也
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内
【氏名】 森下 昌紀

【特許出願人】

【識別番号】 801000061

【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-223190

【出願日】 平成14年 7月31日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-339875

【出願日】 平成14年11月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 発明の新規性の喪失の例外の規定の適用を受けるための
証明書 1

【援用の表示】 変更を要しないため省略する。

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 壱化ガリウム単結晶の製造方法およびそれにより得られた透明
壹化ガリウム単結晶

【特許請求の範囲】

【請求項1】 転移密度が $10^4/\text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが 2 cm 以上
であり、透明でバルク状の壹化ガリウム単結晶。

【請求項2】 転移密度が $10^2/\text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが 3 cm 以
上である請求項1記載の壹化ガリウム単結晶。

【請求項3】 転移密度が $10^0/\text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが 5 cm 以
上である請求項1記載の壹化ガリウム単結晶。

【請求項4】 壱化ガリウム(GaN)単結晶の製造方法であって、ナトリウ
ム(Na)と、アルカリ金属(Naを除く)およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス(Flux)において、ガリウム(Ga)と窒素(N)とを反応させることにより壹化ガリウムの単結晶を成長させる製造方法。

【請求項5】 アルカリ金属が、リチウム(Li)、カリウム(K)、ルビジ
ウム(Rb)、セシウム(Cs)およびフランシウム(Fr)からなる群から選
択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム(Ca)、ス
トロンチウム(Sr)、バリウム(Br)およびラジウム(Ra)からなる群か
ら選択された少なくとも一つである請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 前記混合フラックスが、ナトリウムとカルシウムの混合フラッ
クスである請求項4記載の製造方法。

【請求項7】 ナトリウム(Na)とカルシウム(Ca)の合計に対するカル
シウム(Ca)の比率が、0.1~99mol%の範囲である請求項6記載の製
造方法。

【請求項8】 前記混合フラックスが、ナトリウム(Na)とリチウム(Li)
との混合フラックスである請求項4記載の製造方法。

【請求項9】 ナトリウム(Na)とリチウム(Li)の合計に対するリチウ
ム(Li)の比率が、0.1~99mol%の範囲である請求項8記載の製造方
法。

【請求項 10】 前記反応条件が、温度 100 ~ 1200 ℃ 壓力 100 Pa ~ 20 MPa である請求項 4 から 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】 窒素源として、窒素 (N) 含有ガスを使用する請求項 4 から 10 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】 窒素 (N) 含有ガスが、窒素 (N₂) ガスおよびアンモニア (NH₃) ガスの少なくとも一方である請求項 11 記載の製造方法。

【請求項 13】 窒素 (N) 含有ガスが、アンモニア (NH₃) ガス若しくは、これと窒素 (N) ガスとの混合ガスである請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】 窒化ガリウムを予め準備し、これに前記混合フラックスを接触させ、前記窒化ガリウムを核にして新たな窒化ガリウム単結晶を成長させる請求項 4 から 13 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 15】 核となる窒化ガリウムが、単結晶または非晶質である請求項 14 記載の製造方法。

【請求項 16】 核となる窒化ガリウムが、薄膜の形態である請求項 14 または 15 記載の製造方法。

【請求項 17】 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項 16 記載の製造方法。

【請求項 18】 前記混合フラックス中に、ドーピングしたい不純物を存在させる請求項 4 から 17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】 前記不純物が、珪素 (Si) 、アルミナ (Al₂O₃) 、インジウム (In) 、アルミニウム (Al) 、窒化インジウム (InN) 、酸化珪素 (SiO₂) 、酸化インジウム (In₂O₃) 、亜鉛 (Zn) 、マグネシウム (Mg) 、酸化亜鉛 (ZnO) 、酸化マグネシウム (MgO) およびゲルマニウム (Ge) からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 18 記載の製造方法。

【請求項 20】 透明単結晶を成長させる請求項 4 から 19 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 21】 請求項 4 から 20 のいずれかに記載の製造方法により得られた透明窒化ガリウム単結晶。

【請求項 22】 アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金

属フランクス中において、ガリウム（Ga）と窒素（N）とを反応させることにより窒化ガリウム（GaN）の単結晶を成長させる窒化ガリウム単結晶の製造方法において、窒化ガリウムを予め準備し、これに前記ナトリウムフラックスを接触させ、前記窒化ガリウムを核にして新たな窒化ガリウム単結晶を成長させる製造方法。

【請求項23】 核となる窒化ガリウムが、単結晶または非晶質である請求項22記載の製造方法。

【請求項24】 核となる窒化ガリウムが、薄膜の形態である請求項22または23記載の製造方法。

【請求項25】 前記薄膜が、基板上に形成されている請求項24記載の製造方法。

【請求項26】 核となる窒化ガリウムの最大径が、2cm以上である請求項22から25のいずれかに記載の製造方法。

【請求項27】 核となる窒化ガリウムの最大径が、3cm以上である請求項22から25のいずれかに記載の製造方法。

【請求項28】 核となる窒化ガリウムの最大径が、5cm以上である請求項22から25のいずれかに記載の製造方法。

【請求項29】 少なくとも反応初期において、窒化物を前記フランクス中に存在させておく請求項22から28のいずれかに記載の製造方法。

【請求項30】 窒化物が、Ca₃N₂、Li₃N、NaN₃、BN、Si₃N₄、およびInNからなる群から選択された少なくとも一つである請求項29記載の製造方法。

【請求項31】 前記混合フランクス中にドーピングしたい不純物を存在させる請求項22から30のいずれかに記載の製造方法。

【請求項32】 前記不純物が、珪素（Si）、アルミナ（Al₂O₃）、インジウム（In）、アルミニウム（Al）、窒化インジウム（InN）、酸化珪素（SiO₂）、酸化インジウム（In₂O₃）、亜鉛（Zn）、マグネシウム（Mg）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化マグネシウム（MgO）およびゲルマニウム（Ge）からなる群から選択される少なくとも一つである請求項31記載の製造方法。

【請求項33】 アルカリ金属が、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、

カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）およびフランシウム（Fr）からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）およびラジウム（Ra）からなる群から選択された少なくとも一つである請求項22から32のいずれかに記載の製造方法。

【請求項34】 透明単結晶を成長させる請求項22から33のいずれかに記載の製造方法。

【請求項35】 請求項22から34のいずれかに記載の製造方法により得られた透明窒化ガリウム単結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化ガリウム（GaN）の単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来では、窒化ガリウムの単結晶を得るために、ガリウムと窒素ガスとを直接反応させることが行われていた（非特許文献1参照）。しかし、この場合、1300～1600°C、8000～17000 atm (0.81～1.72 MPa) という超高温高圧を必要とする。この問題を解決するために、ナトリウム（Na）フラックス中で窒化ガリウム単結晶を育成する技術（以下、「Naフラックス法」ともいう）が開発された（例えば、特許文献1参照）。この方法によれば、加熱温度が600～800°Cと大幅に下がり、また圧力も、約50 atm (約5 MPa) 程度まで下げができる。しかし、この方法では、得られる単結晶が黒化し、品質に問題がある。また、この方法は、直接合成する場合に比べ、温度および圧力を大幅に下げができるとはいえ、まだ、条件としては厳しく、特に圧力のさらなる低下が求められている。さらに、従来の技術では、透明で転移密度が少なく高品位であり、かつバルク状の大きな窒化ガリウムの単結晶を製造することはできなかった。すなわち、従来の技術では、成長速度が著しく遅く、例えば、数μm/時間程度なので、1000時間の育成でも数ミリ程度の窒

化ガリウムしか得られず、これまで報告された窒化ガリウム単結晶の最大のものでも、最大径が1 cm程度であり、これでは、窒化ガリウムの実用化にはつながらない。

【0003】

【非特許文献1】

J. Phys. Chem. Solids, 1995, 56, 639

【特許文献1】

米国特許公報5868837号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、透明で転移密度が少なく高品位であり、かつバルク状の大きな窒化ガリウムの単結晶の提供を、その目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達するために、本発明者等は、その製造方法について一連の研究を行ったところ、高品位かつバルク状の大きな窒化ガリウム単結晶の製造に世界で初めて成功した。すなわち、本発明は、転移密度が $104/cm^2$ 以下であり、最大径の長さが2 cm以上であり、透明でバルク状の窒化ガリウム単結晶を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、例を挙げてさらに詳しく説明する。

【0007】

本発明の窒化ガリウム単結晶において、転移密度は、 $102/cm^2$ 以下が好ましく、より好ましくはほぼ無転移（例えば、 $100/cm^2$ 以下）のものである。また、その最大径の長さは、3 cm以上が好ましく、より好ましくは5 cm以上であり、大きければ大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が2インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさ

は5cmであることが好ましい。なお、最大径とは、単結晶の外周のある点と、その他の点を結ぶ線であって、もっとも長い線の長さをいう。

【0008】

つぎに、本発明の窒化ガリウム単結晶は、以下の2つの製造方法により製造できるが、本発明は、これらの製造方法に限定されない。

【0009】

まず、第1の製造方法は、窒化ガリウム(GaN) 単結晶の製造方法であって、ナトリウム(Na) と、アルカリ金属(Naを除く) およびアルカリ土類金属の少なくとも一方との混合フラックス(Flux) 中において、ガリウム(Ga) と窒素(N) とを反応させることにより窒化ガリウムの単結晶を成長させる製造方法である。

【0010】

このように、ナトリウムと、アルカリ金属(Naを除く) 若しくはアルカリ土類金属またはそれらの双方のフラックス中でガリウムと窒素を反応させれば、前述の高品位で大きなバルク状透明窒化ガリウム単結晶を製造できる。しかも、反応時の圧力を従来より低減できる。なお、前述の特許文献1において、ナトリウムの単独フラックスとアルカリ土類金属の触媒としての使用が記載されているが、前記第2の製造方法は、ナトリウムと、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属との混合フラックスであり、アルカリ土類金属は触媒として使用するのではない。これが、前記第2の製造方法と、前記特許文献1との大きな相違であって、この相違により、この製造方法によって、高品位で大きな透明バルク状の本発明の窒化ガリウム単結晶が得られるのである。

【0011】

本発明において、アルカリ金属は、リチウム(Li)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs) およびフランシウム(Fr) であり、アルカリ土類金属は、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Br) およびラジウム(Ra) である。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上で併用してもよい。このなかで、好ましいのは、Li、Ca、K、Rb、Cs であり、より好ましいのはLi およびCa である。アルカリ金属およびアルカ

リ土類金属の添加比率（m o 1 %）は、ナトリウム（N a）とアルカリ金属およびアルカリ土類金属との合計に対し、例えば、0. 1～99 m o 1 %の範囲であり、好ましくは、0. 1～50 m o 1 %の範囲であり、より好ましくは2. 5～30 m o 1 %の範囲である。また、リチウム（L i）若しくはカルシウム（C a）を単独で使用する場合、ナトリウム（N a）とカルシウム（C a）との合計に対するカルシウム（C a）の比率（m o 1 %）は、例えば、0. 1～99 m o 1 %の範囲であり、好ましくは、0. 1～50 m o 1 %の範囲であり、より好ましくは2. 5～30 m o 1 %の範囲である。また、ガリウム（G a）とナトリウム（N a）との合計に対するナトリウム（N a）の比率（m o 1 %）は、例えば、0. 1～99. 9 m o 1 %の範囲であり、好ましくは、30～99 m o 1 %の範囲であり、より好ましくは60～95 m o 1 %の範囲である。ガリウム：ナトリウム：リチウム若しくはカルシウムのm o 1 比は、3. 7：9. 75：0. 25が、特に好ましい。

【0012】

本発明において、前記溶融の条件は、例えば、温度100～1500℃、圧力100Pa～20MPaであり、好ましくは、温度300～1200℃、圧力0.01MPa～10MPaであり、より好ましくは、温度500～1100℃、圧力0.1MPa～6MPaである。

【0013】

本発明において、前記窒素（N）含有ガスは、例えば、窒素（N₂）ガス、アンモニア（NH₃）ガス等であり、これらは混合してもよく、混合比率は制限されない。特に、アンモニアガスを使用すると、反応圧力を低減できるので、好ましい。

【0014】

本発明の第1の製造方法において、後述の第2の製造方法を組み合わせてもよい。すなわち、窒化ガリウムを予め準備し、これに前記混合フラックスを接触させ、前記窒化ガリウムを核にして新たな窒化ガリウム単結晶を成長させてもよい。この場合の条件等は、後記の第2の製造方法と同様である。

【0015】

前記第1の製造方法において、前記混合フラックス中に、不純物を存在させることが可能である。このようにすれば、不純物含有の窒化ガリウム単結晶を製造できる。前記前記不純物は、例えば、珪素(Si)、アルミナ(Al₂O₃)、インジウム(In)、アルミニウム(Al)、窒化インジウム(InN)、酸化珪素(SiO₂)、酸化インジウム(In₂O₃)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化マグネシウム(MgO)、ゲルマニウム(Ge)等がある。

【0016】

本発明の第1の製造方法は、例えば、図1に示す装置を用いて実施される。図1(A)に示すように、この装置は、ガスボンベ1と、電気炉4と、電気炉4の中に配置された耐熱耐圧容器3とを有す。ガスボンベ1にはパイプ21が接続されており、このパイプ21には、ガス圧力調節器5および圧力調節バルブ25が配置されており、また途中からリークパイプが取り付けられており、その先にはリークバルブ24が配置されている。パイプ21はパイプ22と接続し、パイプ22はパイプ23と接続し、これが電気炉4の中まで進入して耐圧耐熱容器3に接続している。また、図1(B)に示すように、耐圧耐熱容器3の中には、坩堝6が配置され、この中に、ガリウムおよびナトリウムと、アルカリ金属(Naを除く)およびアルカリ土類金属のいずれか若しくは双方とが配置されている。前記坩堝としては、例えば、BN坩堝が使用できる。

【0017】

この装置を用いた窒化ガリウムの単結晶の製造は、例えば、つぎのようにして行われる。まず、坩堝6に、ガリウム、ナトリウム、カルシウム等の材料を入れ、これを耐圧耐熱容器3内に配置する。この耐圧耐熱容器3を、パイプ23の先端部を接続した状態で、電気炉4内に配置する。この状態で、ガスボンベ1から、パイプ(21、22、23)を通して窒素含有ガスを耐圧耐熱容器3内に送ると共に、電気炉4で加熱する。耐圧耐熱容器3内の圧力は、圧力調節器5により調節する。そして、一定時間、加圧、加熱することにより、前記材料を溶融して窒化ガリウムの単結晶を成長させる。その後、得られた単結晶を坩堝から取り出す。

【0018】

つぎに、本発明の第2の製造方法は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の金属フラックス中において、ガリウム（Ga）と窒素（N）とを反応させることにより窒化ガリウム（GaN）の単結晶を成長させる窒化ガリウム単結晶の製造方法において、窒化ガリウムを予め準備し、これに前記ナトリウムフラックスを接触させ、前記窒化ガリウムを核にして新たな窒化ガリウム単結晶を成長させる製造方法である。

【0019】

この方法によっても、高品位かつ大きなバルク状透明窒化ガリウム単結晶を製造できる。しかも、その反応条件を、従来よりも穏やかにすることも可能である。そして、この製造方法の最も重要な特徴は、大きなサイズの窒化ガリウム単結晶を速く製造できることである。すなわち、この方法では、核となる窒化ガリウムを大きくすればするほど、早く大きな窒化ガリウム単結晶を得ることができる。例えば、核として薄膜状窒化ガリウムを使用すると、これと同等の面積で、窒化ガリウム単結晶が厚み方向に成長するから、例えば、最大径が5cmの前記薄膜を用いると、これと同等の面積の窒化ガリウム単結晶が厚み方向に数 μ mから数mm成長すれば、十分大きなバルク状窒化ガリウムと成りうる。

【0020】

核となる窒化ガリウムは、単結晶であってもよいし、非晶質（アモルファス）であってもよい。また、窒化ガリウム単結晶の形態は、特に制限されないが、例えば、薄膜の形態が好ましい。この薄膜は、基板の上に形成したものであってよい。基板の材質としては、例えば、非晶質窒化ガリウム（GaN）、非晶質窒化アルミニウム（AlN）、サファイア、シリコン（Si）、ガリウム・砒素（GaAs）、窒化ガリウム（GaN）、窒化アルミニウム（AlN）、炭化ケイ素（SiC）、窒化ホウ素（BN）、酸化リチウムガリウム（LiGaO₂）、ホウ素化ジルコニウム（ZrB₂）、酸化亜鉛（ZnO）、各種ガラス、各種金属、リン化ホウ素（BP）、MoS₂、LaAlO₃、NbN、MnFe₂O₄、ZnFe₂O₄、ZrN、TiN、リン化ガリウム（GaP）、MgAl₂O₄、NdGaO₃、LiAlO₂、ScAlMgO₄、Ca₈La₂(PO₄)₆O₂等がある。核となる窒化ガリウム単結晶薄膜の厚みは、特に制限されず、例えば、0.0005～

100000 μm、好ましくは0.001～50000 μm、より好ましくは0.01～5000 μmの範囲である。窒化ガリウム単結晶薄膜は、例えば、有機金属気相成長法（MOCVD法）、ハライド気相成長法（HVPE）、分子線エピタキシー法（MBE法）等によって、基板上に形成できる。また、基板上に窒化ガリウム薄膜を形成したものは、市販されているので、それを使用してもよい。前記薄膜の最大径は、大きければ多きほどよいが、例えば、2 cm以上であり、好ましくは3 cm以上であり、より好ましくは5 cm以上である。

【0021】

この製造方法において、前記フラックスによって、窒素濃度が上昇するまでに、予め準備した窒化ガリウムが溶解してしまうおそれがある。これを防止するために、少なくとも反応初期において、窒化物を前記フラックス中に存在させておくことが好ましい。前記窒化物は、例えば、が、 Ca_3N_2 、 Li_3N 、 NaN_3 、BN, Si_3N_4 , InN等があり、これらは単独で使用してもよく、2種類以上で併用してもよい。また、前記窒化物のフラックスにおける割合は、例えば、0.0001 mole%～99 mole%、であり、好ましくは、0.001 mole%～50 mole%であり、より好ましくは0.005 mole%～5 mole%である。

【0022】

前記第1の製造方法と同様に、この製造方法において、前記フラックス中に不純物を存在させることが好ましく、その種類等は前述同様である。

請求項15から20のいずれかに記載の製造方法。

【0023】

前記第2の製造方法において、アルカリ金属は、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）およびフランシウム（Fr）であり、アルカリ土類金属は、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）およびラジウム（Ra）であり、これらは単独で使用してもよく（単独フラックス）、2種類以上で併用してもよい（混合フラックス）。また、前記第1の製造方法と同様に、ナトリウムと、他の金属との混合フラックスでもよく、その種類および条件等は、前述同様である。

【0024】

前記第2の製造方法も、予め窒化ガリウムを準備し、これにフラックスを接触させる以外は、前記第1の製造方法と同様にして実施できる。例えば、図1の装置において、坩堝に、窒化ガリウム薄膜が形成された基板を配置して、フラックス中でガリウムと窒素を反応させればよい。

【0025】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。

【0026】

(実施例1)

図1に示す装置を用い、上述と同様にして、窒化ガリウムの単結晶を製造した。すなわち、ガリウム、ナトリウム、カルシウムをBN坩堝に入れ、窒素(N₂)ガス雰囲気下、以下の条件で加熱加圧溶融し、窒化ガリウムの単結晶を育成した。なお、ナトリウムとカルシウムの配合比は、以下に示すように6種類の配合比にした。

【0027】

(製造条件)

育成温度：800℃

育成圧力(N₂)：30 atm (3.04 MPa)

育成時間：96時間

使用坩堝：BN坩堝

【0028】

(配合割合)

ガリウム(Ga) 1gに対し、以下の表の割合で、ナトリウム(Na)とカルシウム(Ca)と配合した。

サンプルNo.	Na : Ca (mol比)	Na (g)	Ca (g)
<hr/>			
1.	9.75 : 0.25	0.85956	0.038422
2.	9 : 1	0.79344	0.153688

3.	8. 5 : 1. 5	0. 74936	0. 230531
4.	8 : 2	0. 70528	0. 307375
5.	7. 5 : 2. 5	0. 6612	0. 384219
6.	7 : 3	0. 61712	0. 461063

【0029】

このようにして得られた、6種類の窒化ガリウムの単結晶（サンプル1～6）について、以下の方法により、窒化ガリウムであることの確認および窒化ガリウムの生成量を測定した。また、単結晶の黒化は、目視観察および光学顕微鏡観察により評価した。その結果を以下に示す。なお、比較例として、圧力を5 MPaとし、カルシウムを添加しなかった以外は、実施例と同様にして（Ga : Na（質量比）= 3 : 7）窒化ガリウムの単結晶を製造した。

【0030】

(窒化ガリウムの確認)

窒化ガリウムの確認は、元素分析（EDX）、ホトルミネセンス（PL）により行った。元素分析は、電子顕微鏡により試料の位置を確認しながら、加速電圧15 kVの電子線照射により行った。ホトルミネセンス測定は、常温でヘリウム-カドミウムレーザー光照射により行った。

【0031】

(窒化ガリウム生成量の測定方法)

得られた結晶について体積を求め、体積から生成量を換算した。

【0032】

Ga 1. 00 (g) に対する

サンプルNo.	Na : Ca (モル比)	窒化ガリウムの生成量 (g)
1.	9. 75 : 0. 25	0. 09102
2.	9 : 1	0. 16016
3.	8. 5 : 1. 5	0. 11704
4.	8 : 2	0. 13543
5.	7. 5 : 2. 5	0. 13827

6.	7 : 3	0. 01699
比較例	(Naのみ)	0. 01549

【0033】

上記のように、実施例の場合は、低圧力で窒化ガリウムの単結晶を得ることができ、しかもナトリウムのみを用いた比較例に比べ、生成量が同等かそれ以上であった。

【0034】

図2に、実施例の窒化ガリウムの単結晶の写真を示す。同図において、上は、サンプルNo. 1の単結晶の写真であり、下は、サンプルNo. 2の単結晶の写真である。同図において、左は、光学顕微鏡写真で、倍率は上下とも245倍であり、右は、SEM写真で、上は6000倍、下は15000倍の倍率である。同図に示すように、これらの単結晶は、無色透明で高品質であった。その他のサンプルも、同様に、無色透明で高品質であった。これに対し、比較例の単結晶は黒化していた。

【0035】

(実施例2)

育成圧力(N_2)を15atmに設定して、窒化ガリウムの単結晶を製造した。また、ガリウム(Ga)1gに対し、ナトリウム(Na)0.74936g、カルシウム(Ca)0.153688gを配合した(Na:Ca=9:1)。これら以外は、実施例1と同様にして窒化ガリウムの単結晶を製造した。その結果、得られた窒化ガリウムの生成量は、0.06902gであった。

【0036】

(実施例3)

長方形形状のサファイア基板(縦4mm、横15mm、厚み0.3mm)の上に、窒化ガリウム単結晶の薄膜(厚み3 μ m)を形成したものを準備した。これを、BN坩堝(内径19mm、深さ5mm)に入れ、さらに、ガリウム(Ga)、ナトリウム(Na)、カルシウム(Ca)を入れた。そして、これを、図1に示す装置の耐圧耐熱容器内にセットした。そして、窒素ガスを前記容器内に注入し、加熱して、前記薄膜の上に、窒化ガリウムの単結晶を成長させた。この条件を

、下記に示す。また、得られた単結晶のSEM写真を、図3に示す。

【0037】

(製造条件)

育成温度：800℃

育成圧力：30 atm (3.04 MPa)

育成時間：24時間

Na : Ca = 9 : 1 (ガリウム1gに対するモル比)

【0038】

図3において、(A)が、500倍のSEM写真であり、(B)が、6000倍のSEM写真である。図示のように、サファイア基板12の上に、窒化ガリウム単結晶11の成長が確認できた。

【0039】

(実施例4)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウムおよびカルシウム)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを30気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に保つ。ここで、フラックス成分であるカルシウムとナトリウムは、下記の表の割合にした。また、ガリウム対フラックス組成比は常にモル比で3.7:10となるように調整した。窒化ガリウム単結晶の収率を、下記の表に示す。また、得られた単結晶(Na : Ca = 9 : 1)のSEM写真を図4に示す。

【0040】

<u>Na : Ca</u>	<u>窒化ガリウムの収率 (%)</u>
9.75 : 0.25	7.58%
9.5 : 0.5	13.94%
9 : 1	13.34%
8.5 : 1.5	9.75%
8 : 2	11.28%
7.5 : 2.5	11.51%

7:3

1. 41%

Na単独フラックスの場合 1. 29%

【0041】

前記表に示すように、高い収率で窒化ガリウムを得ることができた。また、図4に示すように、得られた窒化ガリウムは、透明であり、その最大径は、2cm以上であり、エッチング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

【0042】

(実施例5)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウム0.50gおよびカルシウム0.10g)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを所定の気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。ここで用いたガリウム対フラックス比はモル比で3.7:10であり、ナトリウム対カルシウムは9:1である。比較例として、ナトリウム単独フラックスでも、前述と同様にして窒化ガリウム単結晶を製造した。これらの結果を、図5に示す。

【0043】

図5に示すように、ナトリウムのみの場合、GaN結晶生成に25気圧以上を要した窒素圧力は、カルシウムの混入によって15気圧まで低下した。

【0044】

(実施例6)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.0g)とフラックス(ナトリウムおよびリチウム)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である850℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを50気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。ここで、フラックス成分であるリチウムとナトリウムは0:1から1:0まで変化させた。また、ガリウム対フラックス組成比は常にモル比で3.7:1となるように調整した。その結果、窒素ガス圧力50気圧におけるGaNバルク結晶

の収率は、リチウム添加により大幅に増大した。また、生成したGaNバルク結晶の色は、図6の光学顕微鏡写真に示すように、透明であり、その最大径は、2cm以上であり、エッティング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

【0045】

(実施例7)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナトリウム0.881g)及びMOCVD法によって成膜した膜厚3μmのサファイア基板上GaN薄膜をセットした窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを50気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。その結果、図7の光学顕微鏡写真に示すように、MOCVD法によって成膜したGaN基板上に膜厚800μmのGaNバルク結晶が成長した。このGaNバルク結晶のフォトoluminescence(PL)測定を行った結果、図8のグラフに示すように、成長下地膜であるMOCVDにより成膜したGaNに対して強度比で43倍の発光を観測した。また、エッティング法により転位密度を測定したところ、MOCVD法によって成膜したGaN基板上では $10^6/cm^2$ 程度の転位が観測されたが、GaNバルク結晶の方は、ほぼ無転移であった(図9のSEM写真参照)。

【0046】

(実施例8)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナトリウム0.50gおよびカルシウム0.10g)及びMOCVD法によって成膜した膜厚3μmのサファイア基板上GaN薄膜をセットした窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に窒素ガスを5気圧まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に維持した。その結果、MOCVD法によって成膜した厚さ3μmのGaN基板上に厚さ2μmの無色透明のGaNバルク結晶が成長した(図10のSEM写真参照)。また、前記窒化ガリウムは、その最大径は、2cm以上であり、エッティング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

【0047】

(実施例9)

図1の装置を用い、以下のようにして窒化ガリウム単結晶を製造した。耐圧用ステンレス容器内に、原料(ガリウム1.00g)とフラックス(ナトリウム0.881g)を詰めた窒化ホウ素坩堝を入れ、ステンレス容器ごと育成温度である800℃に昇温した。昇温と同時に原料ガスを規定の圧力まで昇圧し、96時間、温度・圧力を一定に保つ。原料ガスにはアンモニア混合窒素ガスを用い、窒素ガスに対するアンモニアの混合比を0%から100%まで変化させた。その結果を、下記の表に示す。

【0048】

NH ₃ 割合 (%)	窒化ガリウム単結晶生成圧力 (atm)
0	25
4	20
10	15
15	15
25	10
40	10
100	10

【0049】

前記表の結果から、アンモニアガスを使用することにより、低圧力で窒化ガリウムの単結晶が得られることがわかる。得られた窒化ガリウム単結晶は、透明であり、その最大径は、2cm以上であり、エッティング法により調べた結果、ほぼ無転移であった。

【0050】

【発明の効果】

以上のように、本発明の窒化ガリウム単結晶は、高品位であり、かつ大きく透明なバルク状であり、その実用価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(A) および (B) は、窒化ガリウムの単結晶を製造する装置の一例の構成を

示す概略図である。

【図2】

本発明の製造方法の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（S E M）の写真である。

【図3】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（S E M）の写真であり、（A）は500倍の写真であり、（B）は6000倍の写真である。

【図4】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の光学顕微鏡の写真である（倍率245）。

【図5】

本発明の製造方法のその他の一例における反応圧力と窒化ガリウム単結晶の収率の関係を示すグラフである。

【図6】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の光学顕微鏡の写真である（倍率245）。

【図7】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の写真である。

【図8】

本発明の製造方法のその他の一例における発光強度を示すグラフである。

【図9】

本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（S E M）の写真である（倍率：左図1000倍、右図130倍）。

【図10】

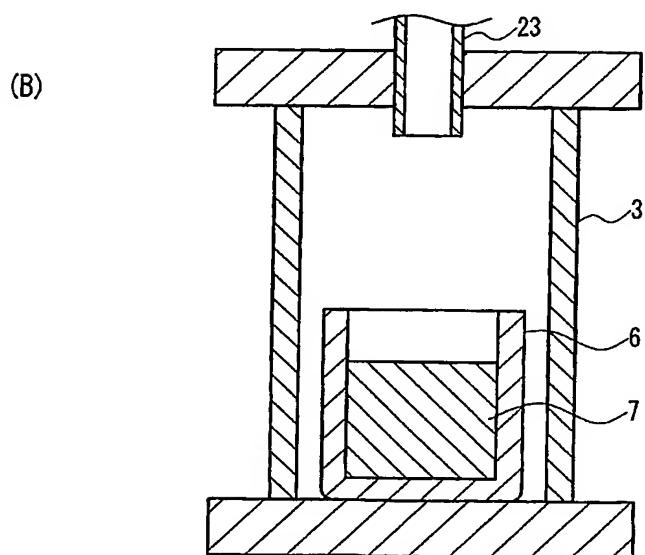
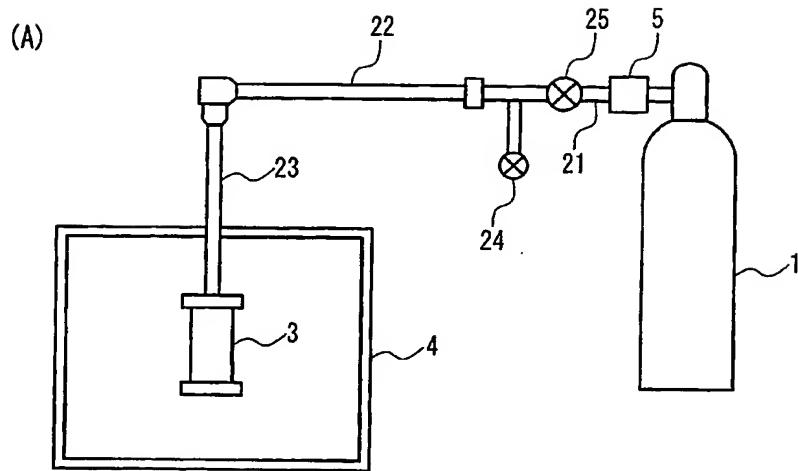
本発明の製造方法のその他の一例により得られた窒化ガリウムの単結晶の走査電子顕微鏡（S E M）の写真である（倍率7000倍）。

【符号の説明】

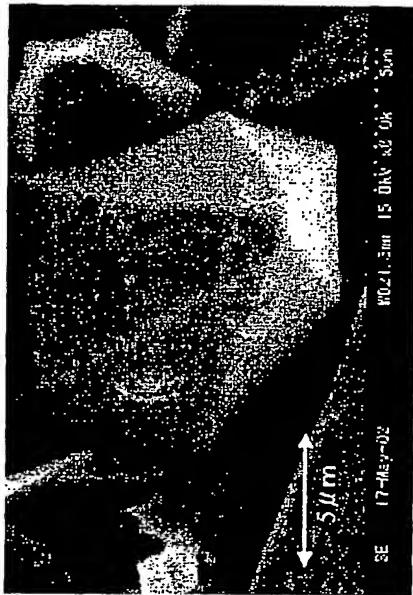
- 1 ガスボンベ
- 3 耐圧耐熱容器
- 4 電気炉
- 5 圧力調節器
- 6 埋堀
- 7 材料
 - 11 硝化ガリウム単結晶
 - 12 サファイア基板
 - 21、22、23 パイプ
 - 24、25 バルブ

【書類名】 図面

【図 1】

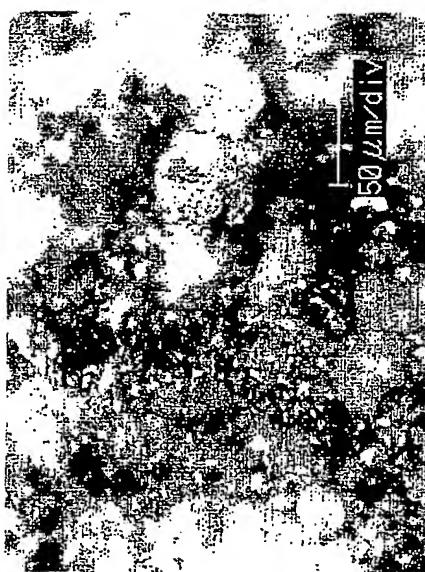


【図 2】



↑
9.75:0.25

↑
9:1

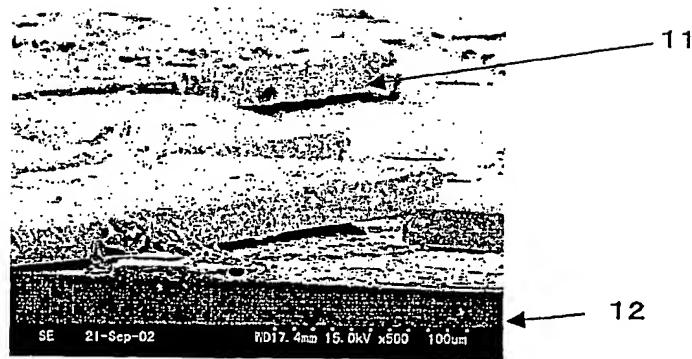


特願 2002-382610

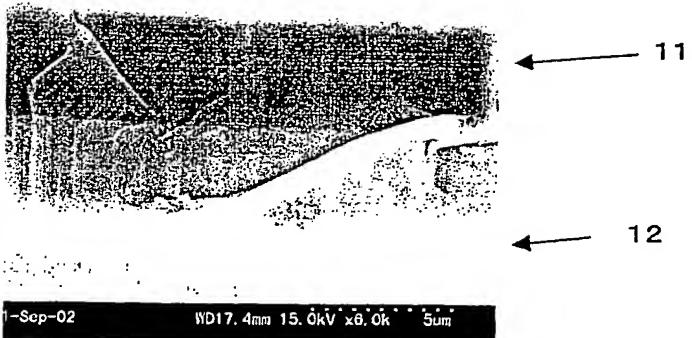
ページ： 3/

【図3】

(A)

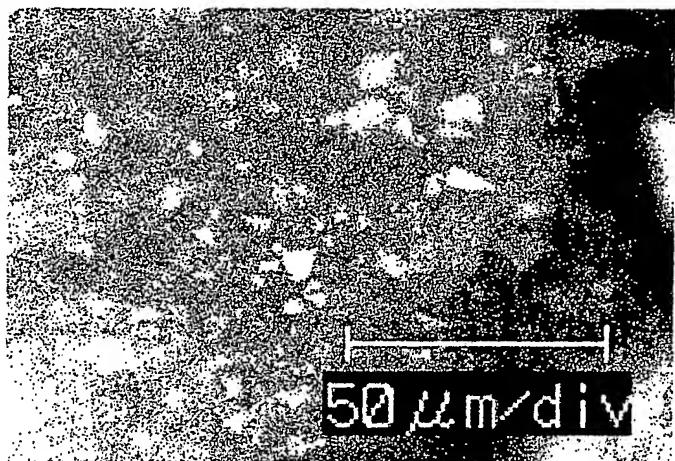


(B)

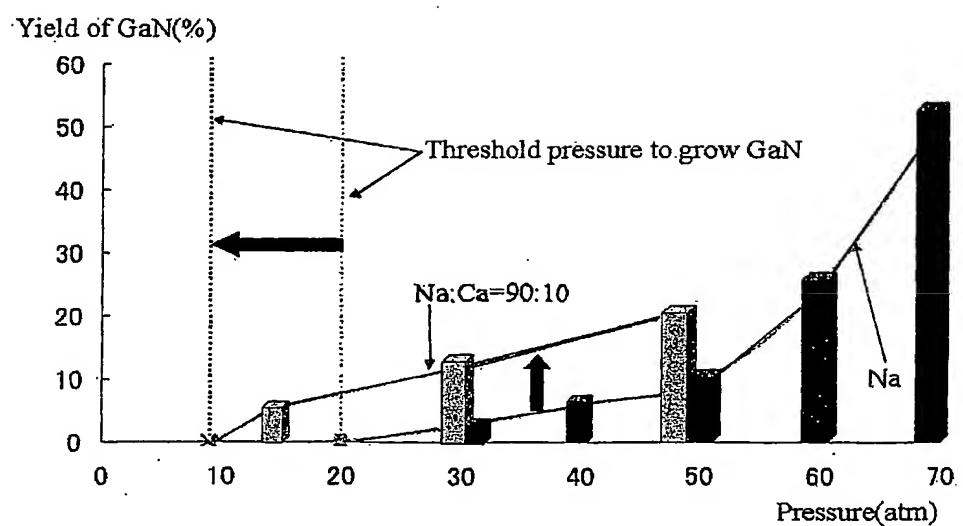


出証特 2003-3061544

【図4】



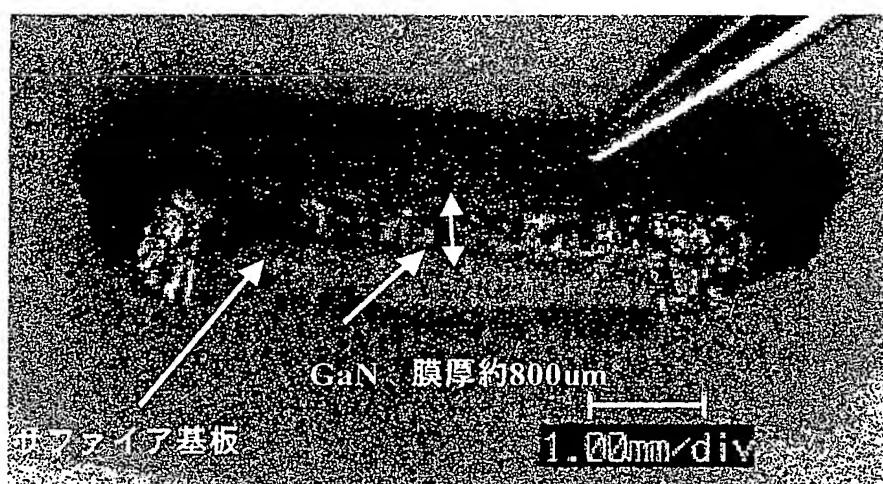
【図5】



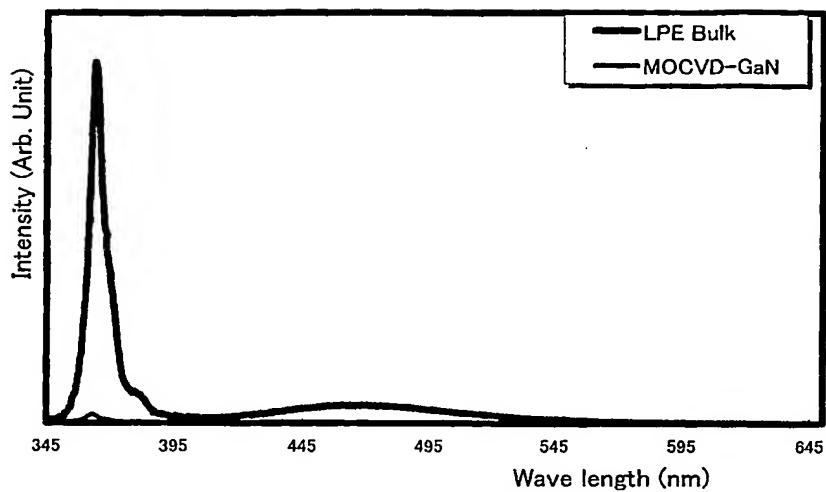
【図6】



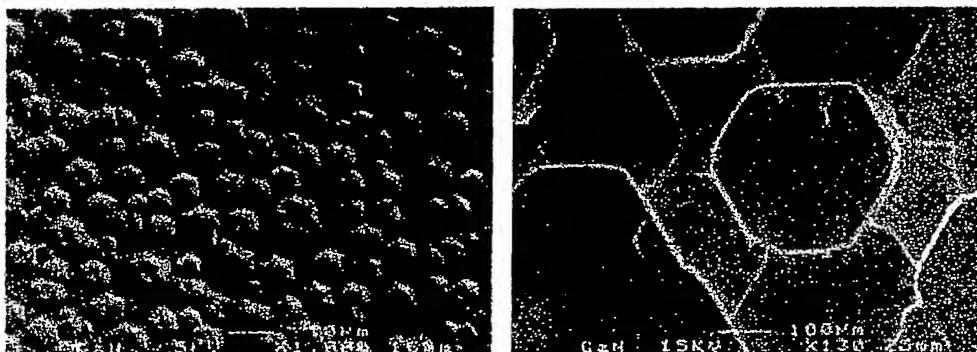
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低圧力で黒化しない高品質の窒化ガリウムを製造する。

【解決手段】 窒素ガス雰囲気下、ガリウム、ナトリウムおよびカルシウムをBN坩堝に入れて、温度800℃、圧力30atm(約0.3MPa)で、溶融し、単結晶を96時間育成する。ガリウム：ナトリウム：カルシウムのmol比は、3.7:9.75:0.25が好ましい。図2の光学顕微鏡写真に示すように、得られる単結晶は無色透明で、高品質である。なお、カルシウムに加え若しくはカルシウムに代えて、そのアルカリ金属(Naを除く)やアルカリ土類金属(Caを除く)を添加しても良い。

【選択図】 図2

特願 2002-382610

出願人履歴情報

識別番号 [801000061]

1. 変更年月日 2001年 9月13日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内
氏 名 財団法人大阪産業振興機構